



Die beprobten Behälter wurden innerhalb eines Tages gaschromatographisch analysiert (Abbildung 2). Dazu wurde ein GC-FID-System mit kryogener Anreicherung verwendet. Als Basis des Systems diente ein Gaschromatograph HP 6890 A (Fa. Agilent) mit Flammenionisationsdetektor (FID) [3]. Zur Anreicherung der Spurenstoffe werden 500 ml Luft in einer silanisierten Edelstahlschleife bei -190 °C ausgefroren. Die Analyten werden dann durch Aufheizen mobilisiert und durch das Trägergas (H<sub>2</sub>) auf die Trennsäule aufgebracht (DB1, 90 m Länge, 0,32 mm ID, 3 µm Filmdicke). Die Trennung erfolgt temperaturprogrammiert von -60 °C bis 200 °C (Dauer 80 min). Nachweis und Quantifizierung erfolgen durch externe Kalibration mit zwei Prüfgasmischungen (74 bzw. 45 Substanzen, Fa. Apel-Riemer). Zur Absicherung der Zuordnungen wurde außerdem ein Ion-Trap-Massenspektrometer (Saturn 2000, Fa. Varian) verwendet. Die Probenzuführung erfolgte dabei durch einen Split des Trägergases mittels eines Y-Stückes unmittelbar vor dem FID. Die meisten Substanzen waren in Konzentrationen ab 10 pptV (20 ng/m<sup>3</sup>) bestimmbar; C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe hatten etwas höhere Bestimmungsgrenzen. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit der Chromatographie-Software Model 2600 (Fa. Nelson), mittels der auch manuell integriert wurde.

Nr.	Substanz	RT	Nr.	Substanz	RT	Nr.	Substanz	RT
1	Ethen	8,82	41	Cyclopentan / 2,3-Dimethylbutan	40,47	81	Dimethylcyclohexan-Isomer	55,40
2	Ethin	9,70	42	2-Methylpentan	40,74	82	Ethylbenzol	57,76
3	Ethan	10,07	43	Methylvinylketon	40,82	83	m/p-Xylol	58,16
4	Propen	17,61	44	Butanal	41,14	84	Heptanal	58,96
5	Propan	18,22	45	1-Hexen	41,53	85	Styrol	59,09
6	Dichlordifluormethan	20,02	46	3-Methylpentan	41,71	86	1-Nonen	59,22
7	Propin	21,53	47	2-Methyl-1-Penten	42,02	87	o-Xylol	59,42
8	U1	22,82	48	n-Hexan	42,86	88	n-Nonan	59,77
9	Acetaldehyd	24,22	49	trans-2-Hexen	43,10	89	i-Propylbenzol	60,95
10	2-Methylpropan	24,64	50	cis-2-Hexen	43,72	90	Cyclooctatetraene	61,94
11	Methanol	26,22	51	1,3-Hexadien (trans)	44,16	91	a-Pinen	62,03
12	1-Buten / i-Buten	26,99	52	Methylcyclopentan	44,60	92	U7	62,24
13	1,3-Butadien	27,38	53	2,4-Dimethylpentan	44,76	93	n-Propylbenzol	62,36
14	n-Butan	27,84	54	U4	45,29	94	m-Ethyltoluol	62,64
15	trans-2-Buten	28,77	55	U5	45,65	95	p-Ethyltoluol	62,77
16	cis-2-Buten	29,96	56	Methylcyclopenten	46,00	96	1,3,5-Trimethylbenzol	62,98
17	1,2-Butadien	31,68	57	Benzol	46,30	97	Sabinen	63,51
18	Ethanol	32,84	58	1-Butanol	46,62	98	o-Ethyltoluol	63,60
19	3-Methyl-1-buten	33,46	59	Cyclohexan	46,86	99	Octanal	63,84
20	2-Methylbutan	33,91	60	2-Methylhexan	47,07	100	beta-Pinen	64,14
21	Aceton	34,13	61	2,3-Dimethylpentan	47,29	101	1,2,4-Trimethylbenzol / t-Butylbenzol	64,26
22	1-Penten	35,01	62	3-Methylhexan	47,63	102	U8	64,33
23	2-Propanol	35,20	63	Pentanal	47,73	103	n-Decan	64,42
24	2-Methyl-1-buten	35,52	64	Cyclohexen	47,82	104	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	64,70
25	n-Pentan	35,84	65	1,3-Dimethylcyclopentan	48,22	105	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	65,26
26	Isopren	36,22	66	1-Hepten	48,35	106	1,2,3-Trimethylbenzol	65,72
27	trans-2-Penten	36,42	67	2,2,4-Trimethylpentan	48,57	107	Limonen	66,10
28	DMS	36,50	68	Heptan	49,07	108	Eucalyptol	66,30
29	cis-2-Penten	36,97	69	2,3-Dimethyl-2-penten	49,60	109	Indan	66,38
30	Propanal	37,26	70	Octen	49,80	110	1,3-Diethylbenzol	66,65
31	2-Methyl-2-buten	37,31	71	Methylcyclohexan	50,64	111	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Ph	66,88
32	Essigsäuremethylester	37,39	72	2,3,4-Trimethylpentan	52,15	112	1,4-Diethylbenzol	66,98
33	1,3-Pentadien	37,47	73	Toluol	52,55	113	Butylbenzol	67,06
34	Cyclopentadien	38,03	74	2-Methylheptan	52,80	114	U9	67,22
35	2,2-Dimethylbutan	38,39	75	4-Methylheptan	52,91	115	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Ph	67,64
36	U2	38,50	76	3-Methylheptan	53,26	116	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Ph	68,11
37	U3	38,96	77	Hexanal	53,62	117	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Ph	68,33
38	1-Propanol	39,56	78	U6	54,06	118	n-Undecan	68,76
39	Cyclopenten	39,64	79	Essigsäurebutylester	54,32	119	n-Dodecan	72,25
40	Methacrolein	39,78	80	n-Octan	54,66	120	n-Tridecan	76,45

Tabelle 1: Untersuchte VOCs mit Angabe der Retentionszeit RT in Minuten

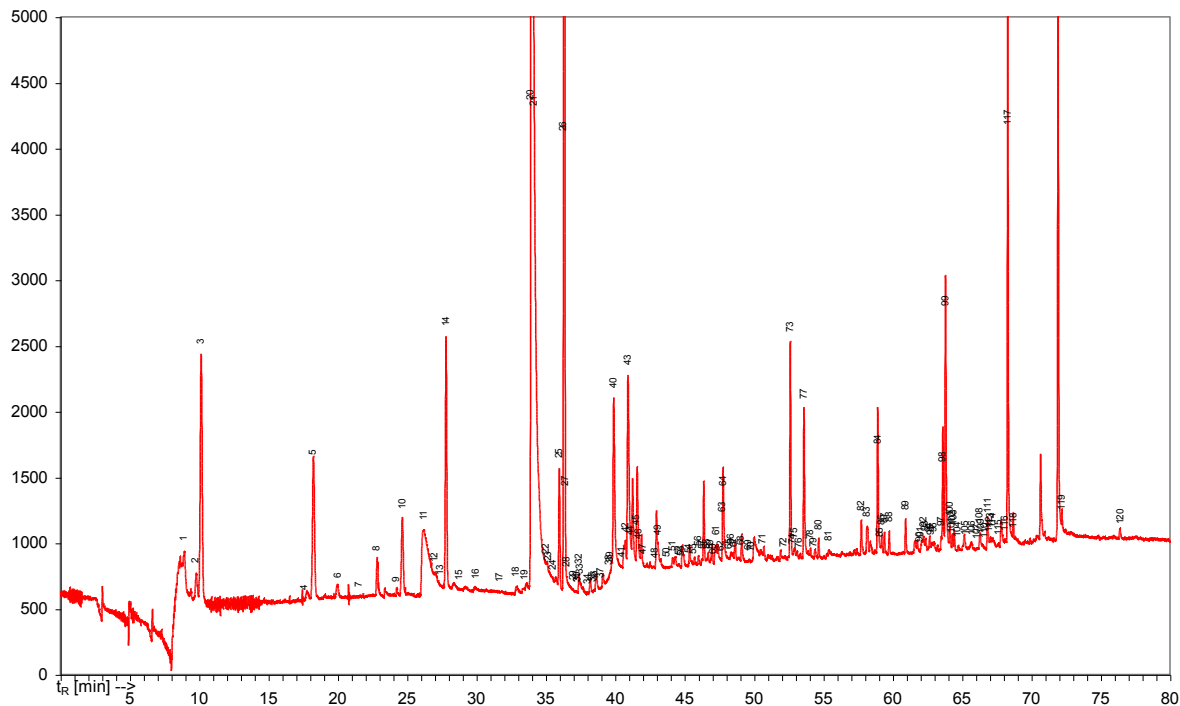


Abbildung 2: Chromatogramm der Luftprobe vom 20.07.2003, 13:10 Uhr, 38 m Höhe. Zuordnung der Substanzen gemäß Tabelle 1.

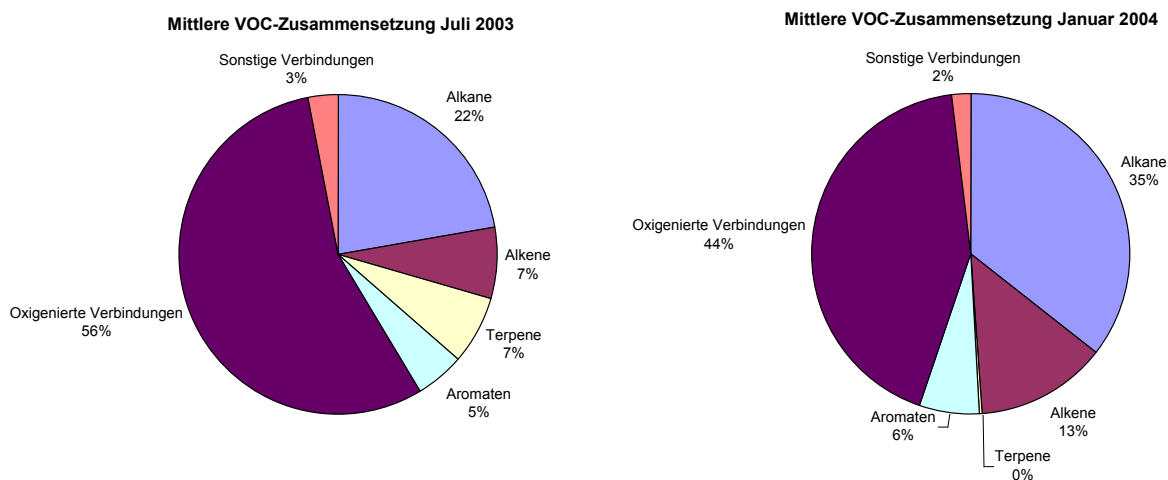


Abbildung 3a und 3b: Mittlere VOC-Zusammensetzung im Juli 2003 und im Januar 2004.

### Ergebnisse

In der Gesamtheit der Messungen im Juli hatten Isopren, Ethan, Ethanol, Aceton und Methanol die höchsten Konzentrationen (durchschnittliches Mischungsverhältnis 1 – 5 ppbV). Die Gesamtmenge der VOCs betrug durchschnittlich 23 ppbV, wovon die 5 genannten Substanzen 63% Anteil haben. Unterteilt nach Stoffklassen stellen oxigenierte Verbindungen mit 56% und Alkane mit 22% den Hauptteil der nachgewiesenen Stoffe, während die Mischungsverhältnisse der Alkene, Terpene und Aromaten mit je 5% - 7% deutlich geringer sind (Abbildung 3a). Die im Januar gemessenen Luft hatte mit 22 ppbV eine praktisch gleich große Belastung mit VOCs, die sich jedoch im Muster deutlich von den Juli-Messungen unterschieden. Mischungsverhältnisse von 1 ppbV und mehr hatten hier Ethin, Ethen, Propan, Methanol, Ethanol Ethan und Aceton. Der Anteil der oxigenierten Verbindungen sank auf 44% und der Terpene auf unter 1%, während Alkane auf 35% und Alkene auf 13% stiegen

(Abbildung 3b). Dies reflektiert den winterlichen Rückgang der photochemischen Aktivität (oxigenierte Verbindungen sind z.T. Abbauprodukte von Kohlenwasserstoffen) und der biologischen Aktivität (Terpene sind fast ausschließlich biogen).

### Diskussion

Zur Beurteilung einer Luftmasse wird üblicherweise nicht nur ihr Gehalt an Schadstoffen herangezogen, sondern auch ihre Reaktivität. Sie beschreibt das Maß, mit dem die VOCs durch Reaktion mit verschiedenen Spezies abgebaut werden. Diese sind das OH-Radikal, Ozon ( $O_3$ ) und in der Nacht auch das  $NO_3$ -Radikal. Beispielsweise ist  $\langle k_{OH} \rangle$  die mittlere Reaktivität eines VOC-Gemisches in Bezug auf den Abbau mit OH-Radikalen.  $\langle k_{OH} \rangle$  bezeichnet die nach den Mischungsverhältnissen der Einzelsubstanzen gewichtete mittlere Reaktivität des gesamten Gemisches:

$$\langle k_{OH} \rangle = \frac{\sum k_{OH}^i \cdot RH_i}{\sum RH_i}$$

Analog lassen sich bei Kenntnis der jeweiligen Einzel-Geschwindigkeitskonstanten die Größen  $\langle k_{O_3} \rangle$  und  $\langle k_{NO_3} \rangle$  berechnen.  $\langle k_{OH} \rangle$  wird angegeben in Einheiten von  $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\langle k_{O_3} \rangle$  in Einheiten von  $10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\langle k_{NO_3} \rangle$  in Einheiten von  $10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die mittlere Reaktivität lag bei den Messungen im Juli durchschnittlich bei 4,9 bezüglich der Reaktion mit OH, bei 0,64 bezüglich der Reaktion mit Ozon und bei 32 bezüglich der Reaktion mit  $NO_3$ . Die Reaktivität wird bei allen Reaktionsarten jeweils zu mehr als der Hälfte von Isopren verursacht. Weitere wichtige Substanzen für die nächtliche Reaktion mit  $NO_3$  sind Limonen,  $\alpha$ -Pinen und Cyclopentadien mit Anteilen zwischen 6% und 16% an der Gesamtreaktivität. Diese Substanzen sind ebenfalls von Bedeutung für die Reaktion mit Ozon. Insgesamt wird die Reaktivität mit OH-Radikalen und Ozon praktisch ausschließlich durch Alkene und Terpene erzeugt. Bei der tagsüber bedeutendsten Reaktion, dem Abbau durch OH-Radikale, wird ein Viertel der Reaktivität durch andere Substanzen wie Alkane, Aromaten und oxigenierte Verbindungen verursacht. Am bedeutendsten sind hiervon Butanal, Methanol und Ethanol.

Die Unterschiede im sommerlichen und winterlichen VOC-Mix haben deutliche Auswirkungen auf die Reaktivität: Sie betrug bei den Messungen im Januar nur 36% (OH), 45% (Ozon) bzw. 31% ( $NO_3$ ) des Durchschnittswertes im Juli. Diese geringere Reaktivität wird zudem nicht mehr so deutlich von nur einer Substanz (Isopren) dominiert. Die Reaktivität mit  $NO_3$  ist geprägt durch  $\alpha$ -Pinen, Limonen und Cyclopentadien mit Anteilen zwischen 25% und 38%. Für die Reaktivität gegen OH und Ozon gibt es 5 bzw. 6 Substanzen mit Anteilen über 5%. Dazu zählt im Falle der OH-Reaktivität mit m/p-Xylol auch ein Aromat.

### Ausblick

Eine Einteilung der VOCs entsprechend ihrer Herkunft in „anthropogen“ und „biogen“ ist grundsätzlich schwierig, durch den Vergleich von winterlichen und sommerlichen Messungen aber in Ansätzen lösbar. Die Fragestellung wird dadurch aber noch komplizierter, dass verschiedene Substanzen wie z.B. Aceton nicht nur direkt anthropogen und biogen emittiert werden, sondern auch photochemisches Abbauprodukt sein können [4]. Durch Untersuchungen mit einem geeigneten Modell (MCM 3.1, [5]) soll dieser Beitrag quantifiziert werden. Dies ermöglicht dann eine zumindest grobe Zuordnung der gemessenen Verbindungen zu ihren Quellen.

## Literatur

- [1] Schaub, A. (2004): Photochemistry in and above a mixed deciduous forest: measurements of isoprene and its oxidation products during the ECHO project. Dissertation Universität zu Köln
- [2] Dettmer, K.; Engewald, W. (2002): Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. Analytical and Bioanalytical Chemistry Vol. 373, Iss. 6, 490
- [3] Mittermaier, B.; Klemp, D.; Schmitz, T. (2003): Emissions- und Immissionsmessungen von C<sub>2</sub>- C<sub>11</sub>- Kohlenwasserstoffen. Proceedings ANAKON, Konstanz, 02.-05.04.2003, 139
- [4] Singh, H. B.; O'Hara, D.; Herlth, D.; Sachse, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J. (1994): Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks. J. Geophys. Res., Vol. 99, No. D1, 1805
- [5] Master Chemical Mechanism 3.1, <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/mcmproj.html>